

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-279117

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C09J167/04
B32B 15/08
C08J 5/12
C09J161/20
C09J163/00
C09J171/12
C09J175/04
C09J175/04

(21)Application number : 08-088124

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1996

(72)Inventor : OKUTSU SHOJI

(54) THERMOSETTING-TYPE ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a PET laminated metal board, having good adhesiveness, processability and surface finishing properties and excellent in retort resistance at processing sites under severe conditions.

SOLUTION: This thermosetting-type adhesive is characteristically composed of (A) 100 pts.wt. of a carboxyl group-containing phenoxy resin, consisting of an esterified substance of a phenoxy resin and a polybasic carboxylic acid anhydride, and having an acid value of 1-100 and a weight-average molecular weight of 30,000 to 150,000, (B) 5-50 pts.wt. of a polycaprolactone polymer having a number average molecular weight of 5000-70,000, (C) 2-50 pts.wt. of an o-cresol novolac-type epoxy resin and (D) 0.5-20 pts.wt. of a crosslinking agent of at least one kind selected from amino resins and blocked polyisocyanate compounds. A PET-laminated metal board is obtained by binding a PET film and a metal board together using the adhesive.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279117

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 167/04	J F T		C 0 9 J 167/04	J F T
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F	B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z
C 0 8 J 5/12	C F D		C 0 8 J 5/12	C F D
C 0 9 J 161/20	J E W		C 0 9 J 161/20	J E W
163/00	J F P		163/00	J F P
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-88124

(22) 出願日 平成8年(1996)4月10日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 奥津 正二

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱硬化型接着剤

(57) 【要約】

【課題】 付着性、加工性、表面仕上り性が良好で、厳しい加工の加工部における耐レトルト性にも優れたPETラミネート金属板を得る。

【解決手段】 (A) フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化物である、酸価1~100を有する重量平均分子量30,000~150,000のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂100重量部に対し、(B) 数平均分子量5,000~70,000のポリカプロラクトンポリマー5~50重量部、(C) オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂2~50重量部及び(D) アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤0.5~20重量部、を含有することを特徴とする熱硬化型接着剤、及びこの接着剤を用いてPETフィルムと金属板とを貼り合わせてなるPETラミネートの金属板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化物である、酸価 1～100 を有する重量平均分子量 30,000～150,000 のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂 100 重量部に対し、(B) 数平均分子量 5,000～70,000 のポリカプロラクトンポリマー 5～50 重量部、(C) オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 2～50 重量部及び (D) アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤 0.5～20 重量部、を含有することを特徴とする熱硬化型接着剤。

【請求項 2】 カルボキシル基含有フェノキシ樹脂 (A) の製造に用いられるフェノキシ樹脂の重量平均分子量が、30,000～140,000 の範囲である請求項 1 記載の熱硬化型接着剤。

【請求項 3】 カルボキシル基含有フェノキシ樹脂 (A) の製造に用いられる多塩基性カルボン酸が、二塩基性又は三塩基性カルボン酸の酸無水物である請求項 1 又は 2 記載の熱硬化型接着剤。

【請求項 4】 金属板の片面又は両面に、(A) フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化物である、酸価 1～100 を有する重量平均分子量 30,000～150,000 のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂 100 重量部に対し、(B) 数平均分子量 5,000～70,000 のポリカプロラクトンポリマー 5～50 重量部、(C) オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 2～50 重量部及び (D) アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤 0.5～20 重量部、を含有する熱硬化型接着剤を介して、ポリエステルフィルムを貼り合わせるポリエステルフィルム貼り合わせ金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱硬化型接着剤と、この接着剤を用いたポリエステルフィルム／貼り合わせ金属板に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、飲料罐あるいは食罐に利用されるポリエステルフィルム貼り合わせ金属板（以下このものを「PET ラミネート金属板」という）は、通常接着剤を介してポリエステルフィルムと金属板を熱圧着により貼り合わせて製造されている（例えば特開平 3-87249 号公報、特開平 4-266984 号公報、特開平 5-43859 号公報等）。

【0003】 特開平 3-87249 号公報には、エポキシ樹脂とフェノール樹脂又はメラミン樹脂とからなる熱ラミネート接着剤が開示され、特開平 4-266984 号公報には、ブロック共重合ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とブロックイソシアネート化合物とからなる熱ラ

ミネート接着剤が開示され、特開平 5-43859 号公報には、両末端にカルボキシル基を有するポリエステルとエポキシ樹脂とからなるブロックコポリマーを主成分とする熱ラミネート接着剤が開示されている。しかしながら、これら従来の熱ラミネート接着剤を用いて PET ラミネート金属板を得た場合、この PET ラミネート金属板から製造される飲料罐あるいは食罐は、加工性（ネック加工、フランジ加工、ビード加工等）に劣ったり、溶接近傍の罐胴見切線に溶接熱及びサイドシーム塗料の焼付（最高到達温度 230℃以上）による劣化によってレトルト処理後の白化やプリスターを発生したり、PET フィルム表面にウォータースポット様の模様を生じたり、光沢が低下する等表面の仕上りが低下するという問題があった。

【0004】 本発明は、PET フィルムと金属板間の付着性に優れ、缶用に使用した際の加工性、耐レトルト性等の性能や、表面仕上り性が良好で、厳しい加工を行った加工部においても耐レトルト性に問題がない PET ラミネート金属板を得ることを目的とするものであり、またこの用途に優れた効果を奏する熱硬化型接着剤を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、フェノキシ樹脂を含有する特定の熱硬化型接着剤を使用することによって上記目的を達成できる PET ラミネート金属板を得ることができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、1. (A) フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化物である、酸価 1～100 を有する重量平均分子量 30,000～150,000 のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂 100 重量部に対し、(B) 数平均分子量 5,000～70,000 のポリカプロラクトンポリマー 5～50 重量部、(C) オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 2～50 重量部及び (D) アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤 0.5～20 重量部、を含有することを特徴とする熱硬化型接着剤を提供するものである。

【0007】 また本発明は、2. 金属板の片面又は両面に、上記項 1 記載の熱硬化型接着剤を介して、ポリエステルフィルムを貼り合わせてなるポリエステルフィルム貼り合わせ金属板を提供するものである。

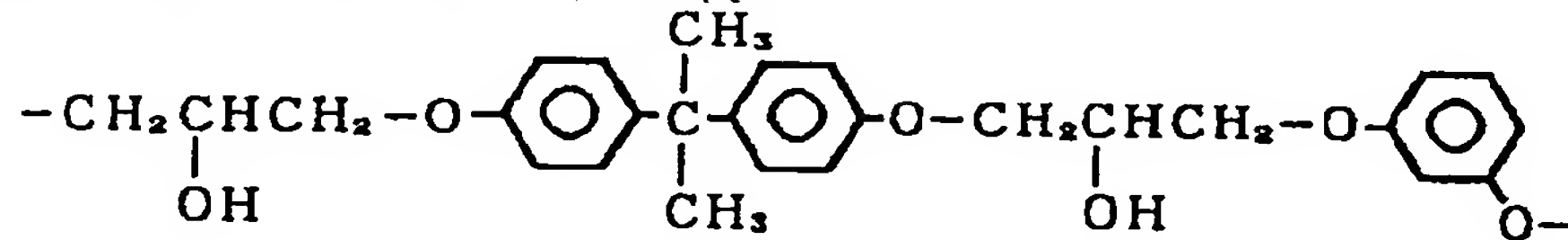
【0008】

【発明の実施の形態】 本発明接着剤における各成分について、以下に説明する。

【0009】 カルボキシル基含有フェノキシ樹脂 (A) フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化物である。

【0010】 上記フェノキシ樹脂は、単核型もしくは二

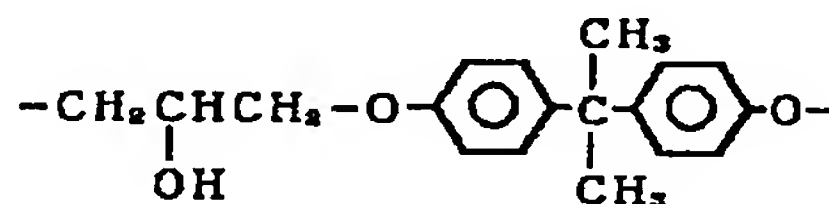
核型の2価フェノール又は単核型と二核型との混合2価フェノールを、アルカリ触媒の存在下にほぼ等モル量のエピハロヒドリンと重縮合させて得られる重合体である。単核型2価フェノールの例としてはレゾルシン、ハイドロキノン及びカテコール等が挙げられ、二核型2価フェノールの例としてはビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられる。これらは単独で使用しても、あるいは2種以上併用してもよい。エピハロヒドリンの代*



【0013】また2価フェノールがビスフェノールA単独である場合の樹脂の反復単位は下記構造式で示される。

【0014】

【化2】



【0015】フェノキシ樹脂はポリヒドロキシポリエーテル樹脂であって、エポキシ樹脂と同様の原料から製造されるがエポキシ樹脂とは違って末端エポキシ基を実質的に持たず、分子量が通常のエポキシ樹脂よりかなり大きい、熱可塑性樹脂である。本発明においてはフェノキシ樹脂としては重量平均分子量が約30,000～約150,000、好ましくは30,000～80,000のものを好適に使用することができる。ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから製造したフェノキシ樹脂は、例えば米国ユニオン・カーバイド社よりフェノキシ樹脂PKHHとして市販されている。

【0016】上記構造式から明らかなように、フェノキシ樹脂は連鎖中にOH基と-O-基を多数含んでいる。OH基は基体と水素結合を形成するので、密着力の増大に寄与し、-O-基は分子内の回転を容易に生じるため、樹脂の可撓性増大に寄与する。

【0017】フェノキシ樹脂はエポキシ樹脂と比較するとエポキシ基を実質的に有さず高分子量である点で可撓性の点で有利である。

【0018】上記フェノキシ樹脂とエステル化反応させる多塩基性カルボン酸無水物としては、カルボン酸無水基を分子中に1個以上、好ましくは1個有する化合物であり、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水クロレンド酸、3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることができる。

* 表例はエピクロロヒドリンである。

【0011】2価フェノールがレゾルシンとビスフェノールAのモル比1/1の混合物である場合のフェノキシ樹脂は例えば下記構造式で示される反復単位を基本に構成される。

【0012】

【化1】

【0019】前記フェノキシ樹脂と上記多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化反応は、従来公知の方法によって行うことができる。この反応は、フェノキシ樹脂中の水酸基と多塩基性カルボン酸無水物中の酸無水基とのエステル化反応であると考えられ、この反応により生成するカルボキシル基は、通常の反応条件においては、さらに反応することはない。したがって、多塩基性カルボン酸無水物としてカルボン酸無水基を分子中に1個以上有する化合物を使用することによってフェノキシ樹脂の側鎖にカルボキシル基を導入することができる。上記エステル化反応の反応条件としては、70～130℃で1～6時間程度が好ましい。

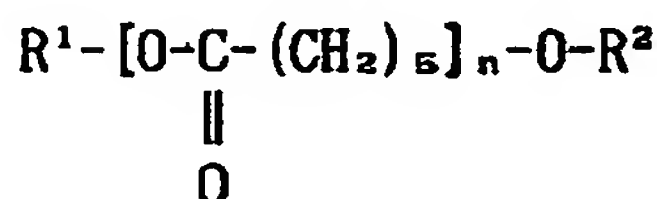
【0020】フェノキシ樹脂と多塩基性カルボン酸無水物とのエステル化反応における両者の配合比は、得られるエステル化物であるカルボキシル基含有フェノキシ樹脂の樹脂酸価が1～100(gKOH/kg樹脂)、好ましくは2～30となる範囲とすることが好ましい。得られるカルボキシル基含有フェノキシ樹脂の樹脂酸価が1未満では、PETラミネート金属板の熱処理による熱安定性が劣り、溶接部の補修時の加熱等によりラミネートフィルムに縮みが生じやすくなり、一方、樹脂酸価が100を超えると、耐レトルト性が劣化しレトルト処理により白化が生じやすくなる。

【0021】また得られるカルボキシル基含有フェノキシ樹脂は、重量平均分子量が30,000～150,000、好ましくは30,000～80,000の範囲であることが必要である。重量平均分子量が30,000未満では、フィルムラミネート時にフィルムに皺が生じ仕上り外観が低下しやすくなり、一方、重量平均分子量が150,000を超えると、接着剤の粘度が高くなり塗装作業性が悪くなるとともに、接着剤を構成する他の樹脂との相溶性が低下し、PETラミネート金属板に濁りが生じ、透明感が低下する。

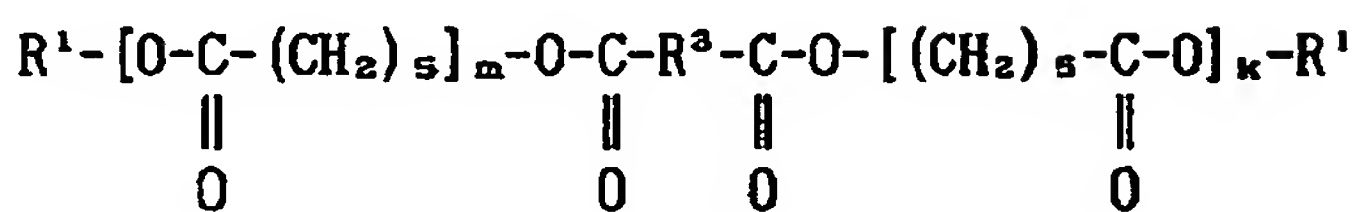
【0022】ポリカプロラクトンポリマー(B)

(B)成分であるポリカプロラクトンポリマーは、主鎖が主としてポリカプロラクトン鎖からなる数平均分子量5,000～70,000、好ましくは10,000～

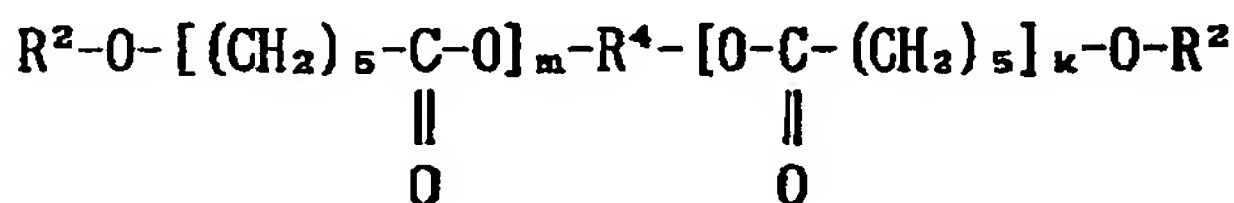
50, 000のポリマーであり、例えば下記一般式〔1〕、〔2〕又は〔3〕で表されるポリマーを挙げることができる。



〔1〕



〔2〕



〔3〕

【0024】（上記式中、 R^1 は、同一又は異なって水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の一価の炭化水素基又は水素原子を表し、 R^2 は、同一又は異なって水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の一価の炭化水素基、水素原子又は炭素原子数1～18のアシル基を表し、 R^3 は、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の二価の炭化水素基又は直接結合を表し、 R^4 は、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の二価の炭化水素基又は直接結合を表す。 n は40～610の整数であり、 m は0～610の整数、 k は0～610の整数であって m と k との和は40～610の範囲である。）

上記式〔1〕及び式〔2〕における R^1 で表される、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の一価の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アラルキル基等の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素基を例示できる。これらのうち、アルキル基及びアルケニル基が好ましく、これらの基は直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、特に炭素原子数1～8のものが望ましく、例えばメチル、エチル、 n -もしくは iso -プロピル、 n -、 iso -、 sec -もしくは t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ビニル、2-メチルビニル基等が挙げられる。水酸基置換炭化水素基の好ましい例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシオクチル基等のヒドロキシアルキル基等が挙げられる。アルコキシ基置換炭化水素基の好ましい例としては、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、 n -プロポキシエチル、 n -ブトキシメチル、 iso -ブトキシエチル基等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。エステル基置換炭化水素基の好ましい例としては、メトキシカルボニルメチル、

プロポキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルプロピル、メトキシカルボニルブチル等のアルコキシカルボニルアルキル基； β -（アクリロイルオキシ）エチル、 β -（メタクリロイルオキシ）エチル、 γ -（アクリロイルオキシ）プロピル、 γ -（メタクリロイルオキシ）プロピル、メトキシカルボニルエチレニル、エトキシカルボニルエチレニル基等が挙げられる。ハロゲン原子置換炭化水素基の好ましい例としては、クロロメチル、ブロモメチル、ヨードメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、クロロエチル、クロロブチル基等が挙げられる。

【0025】上記式〔1〕及び式〔3〕において、 R^2 で表される、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の一価の炭化水素基としては、上記 R^1 として例示した一価の炭化水素基を挙げることができる。 R^2 で表される炭素原子数1～18のアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、アクリロイル、メタクリロイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル基等を例示することができる。

【0026】上記式〔2〕において、 R^3 で表される、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換しているもよい炭素原子数1～18の二価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等の脂肪族、脂環族又は芳香族の二価の炭化水素基を例示できる。これらのうち、アルキレン基及びアルケニレン基が好ましく、これらの基は直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、特に炭素原子数1～8のものが望ましく、例えばメチレン、エチレン、 n -もしくは iso -プロピレン、 n -、 iso -もしくは t -ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、ビニレン、2-メチルビニレン基等が挙げられる。

【0027】上記式〔3〕において、 R^4 で表される、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン

原子が置換していてもよい炭素原子数1～18の二価の炭化水素基としては、上記R³として例示した二価の炭化水素基が挙げられる。

【0028】上記式〔1〕で表されるポリマーは、アルコールを開始剤としてε-カプロラク톤を開環重合した後、開環重合物の末端の水酸基をカルボン酸化合物でエステル化もしくはアルコール化合物でエーテル化することによって、又はカルボン酸を開始剤としてε-カプロラク톤を開環重合した後、開環重合物の末端のカルボキシル基をアルコール化合物でエステル化することによって得ることができる。また上記式〔1〕で表されるポリマーは、アルコール又はカルボン酸を開始剤として、ε-カプロラク톤を開環重合してなる開環重合物のものであることができる。

【0029】上記開始剤として使用されるアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール等の多価アルコールを挙げることができる。また上記開始剤として使用されるカルボン酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリン酸、安息香酸、トルイル酸、桂皮酸、アクリル酸、メタクリル酸等の一塩基性カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基性カルボン酸を挙げることができる。

【0030】上記式〔2〕で表されるポリマーは、二塩基性カルボン酸を開始剤としてε-カプロラク톤を開環重合した後、開環重合物の両末端のカルボキシル基をアルコール化合物でエステル化することによって得ることができる。また上記開環重合物のものも式〔2〕で表されるポリマーであることができる。

【0031】上記開始剤として使用される二塩基性カルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク

酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等を挙げることができる。

【0032】上記式〔3〕で表されるポリマーは、二価アルコールを開始剤としてε-カプロラク톤を開環重合した後、開環重合物の末端の水酸基をカルボン酸化合物でエステル化もしくはアルコール化合物でエーテル化することによって得ることができる。また上記開環重合物のものも式〔3〕で表されるポリマーであることができる。

【0033】上記開始剤として使用される二価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。

【0034】ε-カプロラク톤の開環重合反応は、常法にしたがって行うことができ、また開環重合物のエステル化、エーテル化も常法により行うことができる。

【0035】本発明において、ポリカプロラクトンポリマー(B)は、前記式〔1〕、〔2〕又は〔3〕で表されるポリマーに限定されるものではなく、主鎖が主としてポリカプロラクトン鎖からなる数平均分子量5,000～70,000のポリマーであればポリマー(B)に包含される。

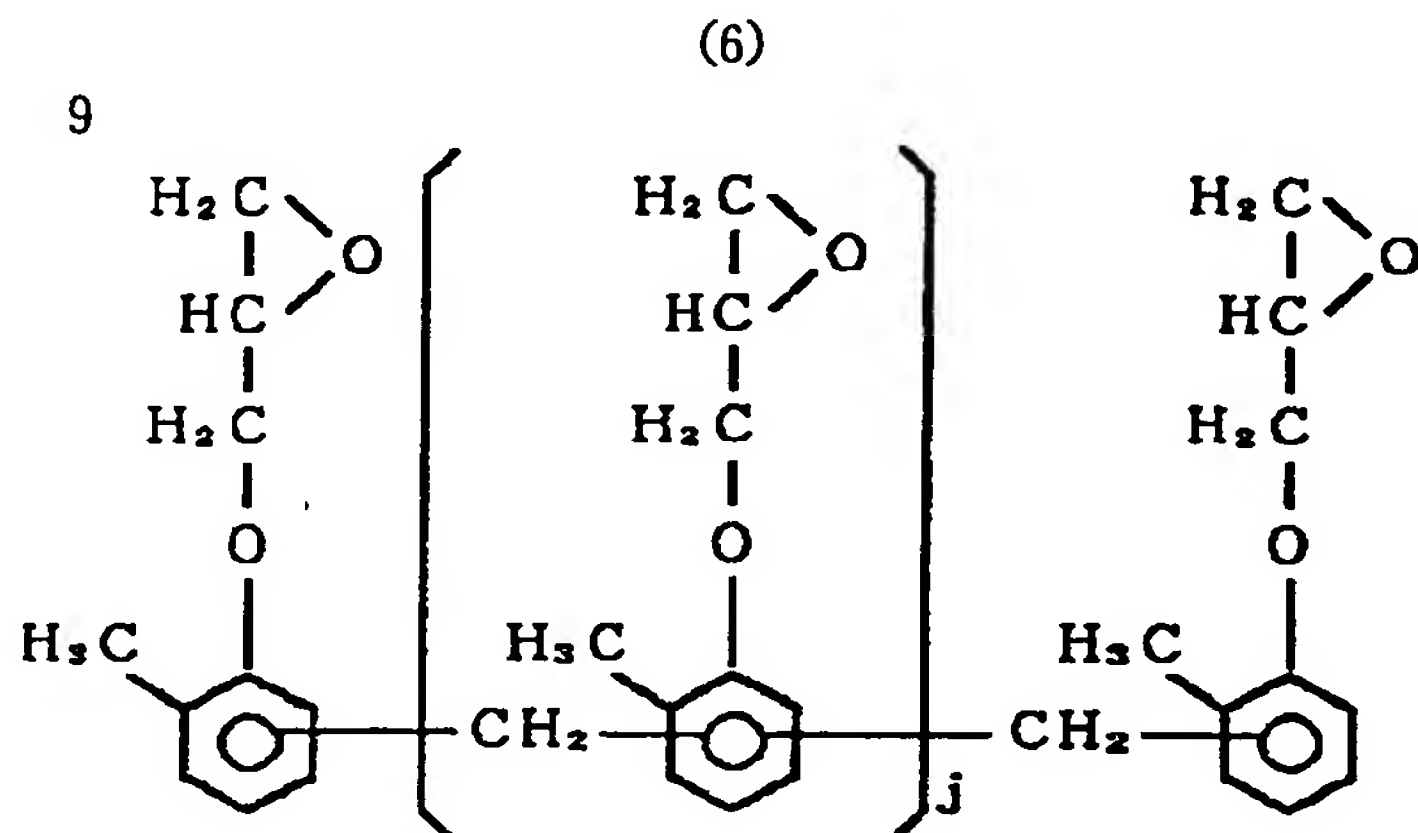
【0036】ポリマー(B)において、数平均分子量が5,000未満であると、フィルムラミネート時にフィルムに皺が生じ仕上り外観が低下しやすくなるとともにレトリート処理後の付着性が低下しやすくなる。一方、数平均分子量が70,000を超えると、接着剤の粘度が高くなり塗装作業性が低下するとともに、接着剤を構成する他の樹脂との相溶性が低下し、PETラミネート金属板に濁りが生じ、透明感が低下する。

【0037】o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(C)

(C)成分であるo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、o-クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂であれば制限なく使用することができるが、通常、数平均分子量600～3,000、さらには650～2,000のものが好ましく、代表例としては下記式で表されるものを挙げることができる。

【0038】

【化4】



【0039】上記式中、 j は2～12の整数、好ましくは2～7の整数を表す。

【0040】(C)成分は、上記のように α -クレゾールノボラック型であることが必要であり、フェノールノボラック型である場合には、接着剤層がタックフリーになり難くなる。

【0041】(C)成分である α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エポコート180S65、同180H65〔以上、いずれも油化
20 シェルエポキシ(株)製〕、EOCN-102S、同-103S、同-104S〔以上、いずれも日本化薬(株)製〕、エポトートYDCN-701、同-702、同-703、同-704〔以上、いずれも東都化成(株)製〕などを挙げる事ができる。

【0042】架橋剤(D)

(D)成分である架橋剤は、アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤である。

【0043】上記アミノ樹脂としては、メラミン、尿
30 素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等がある。また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、 i -プロピルアルコール、 n -
40 ブチルアルコール、 i -ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノールなどが挙げられる。

【0044】上記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロック化剤にてブロックしてなる化合物である。

【0045】上記ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメ
50 チルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイ

ソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロレンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートもしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等を挙げる事ができる。

【0046】イソシアネート基をブロックするブロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系；メタノール、エタノール、 n -又は i -プロピルアルコール、 n -、 i -又は t -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などのブロック化剤を好適に使用することができる。

【0047】上記ポリイソシアネート化合物と上記ブロック化剤とを混合することに容易に上記ポリイソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロックすることができる。

【0048】架橋剤(D)としては、1種のアミノ樹脂もしくは2種以上のアミノ樹脂の混合物であってもよいし、1種のブロック化ポリイソシアネート化合物もしくは2種以上のブロック化ポリイソシアネート化合物の混合物であってもよいし、アミノ樹脂とブロック化ポリイソシアネート化合物との両者の混合物であってもよい。

【0049】本発明接着剤は、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）成分を必須成分とするものであり、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）成分の配合量は、（Ａ）成分 100 重量部に対して以下の範囲内であることが必要である。

【0050】（Ｂ）成分：5～50 重量部、好ましくは 10～40 重量部、（Ｃ）成分：2～50 重量部、好ましくは 5～30 重量部、（Ｄ）成分：0.5～20 重量部、好ましくは 1～10 重量部。

【0051】上記（Ｂ）成分の配合量が 5 重量部未満では、接着剤の硬化の際に収縮が大きくなり仕上り外観が低下し、一方、50 重量部を超えると、接着剤の粘度が高くなり塗装作業性が低下するとともに、レトルト処理後の付着性が低下する。

【0052】上記（Ｃ）成分の配合量が 2 重量部未満では、レトルト処理後の付着性が低下する。一方、50 重量部を超えると、PET ラミネート金属板の熱処理による熱安定性が劣る。

【0053】上記（Ｄ）成分の配合量が 0.5 重量部未満では、レトルト処理によって白化及び加工部分における PET フィルムの剥離が起りやすくなり、一方、20 重量部を超えると、レトルト処理によって加工部分における PET フィルムの剥離が起りやすくなる。

【0054】本発明の熱硬化型接着剤は、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）成分以外に必要に応じ、応力緩和剤、着色顔料、硬化触媒、有機溶剤、改質樹脂、消泡剤等を適宜配合することができる。

【0055】上記応力緩和剤としては、シリカ（ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、ベントナイト（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、クレー（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、タルク（ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）等を挙げることができる。

【0056】上記応力緩和剤の中でも粒子の大きさが 0.01～0.002 ミクロンと極めて小さいシリカが応力緩和の作用が大きく好適なものである。応力緩和剤の配合量は、前記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）成分の合計 100 重量部に対し、100 重量部以下の範囲が適当である。

【0057】前記着色顔料としては、酸化チタン等の白色顔料、その他有彩色顔料を挙げることができる。本発明の PET ラミネート金属板が缶外面に使用される場合には、通常、多色印刷が施され、印刷インキ層の下に着色層（通常、ホワイトコート）が必要であるが、着色顔料を配合した接着剤を使用すれば、缶の製造工程を一工程省略することができ非常に有利である。

【0058】硬化触媒は架橋剤の熱による反応を促進するために配合されるものであり、例えば、酸触媒、有機酸錫触媒等を挙げることができる。

【0059】前記有機溶剤は、接着剤の塗装作業性を良

くする等の目的で配合され、有機溶剤としては接着剤成分を溶解ないしは分散できるもの、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

【0060】前記改質樹脂は、付着性、加工性、粘着性、耐レトルト性の改良等のために必要に応じて配合されるものであり、例えば、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニリデン樹脂、オークレゾールノボラック型以外のエポキシ樹脂等を挙げることができ、これらは、前記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）成分の合計量 100 重量部に対して、30 重量部以下の割合で配合することができる。

【0061】本発明 PET ラミネート金属板において、電子線硬化型接着剤を介して金属素材と貼り合わせる PET フィルムは、エステル反復単位の 75～100% がエチレンテレフタレート単位からなるもので、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位としては、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸等のエステル単位を挙げることができる。PET フィルムは、接着剤との付着性を向上させるために、表面をコロナ放電処理等の表面処理が通常行われている。また、本発明において、前記した PET フィルム以外にポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等も使用することができる。

【0062】使用する金属板としては、熱延鋼板、冷延鋼板、溶融亜鉛及び亜鉛合金メッキ鋼板、電気亜鉛及び亜鉛合金メッキ鋼板、ブリキ、テインフリースチール、クロムメッキ鋼板、アルミメッキ鋼板、ターンメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板その他の各種合金メッキ鋼板、ステンレススチール、アルミニウム板、銅板、チタン板その他の金属板及びそれらに必要に応じて、化成処理、例えば、リン酸塩処理、クロメート処理、有機クロメート処理、コバルト複合酸化膜処理、ニッケル置換メッキその他の処理を行ったものを用いることができる。

【0063】次に PET ラミネート金属板の製造方法について説明する。まず、厚さ 5～30 μm の PET フィルムに前記接着剤をロールコーター方式、グラビア方式、グラビアオフセット方式、スプレー塗装等通常の塗装手段を用いて乾燥膜厚 1～5 μm に塗装し、必要に応じてタックフリーの状態になるまで 50℃～150℃の温度で数秒間乾燥させる。ついで、金属素材を接着剤層に貼り合わせ、PET フィルムの熱軟化温度以下の温度（約 230℃以下）で 2 秒以下程度加熱ラミネートする。

【0064】加熱ラミネート後の製缶工程における溶接時などにおける加熱によって接着剤層は熱硬化することができる。

【0065】かくして得られる PET ラミネート金属板

は、飲料罐、食罐、雑罐、5ガロン罐等の罐用途に適する。さらに、魔法ビン、冷蔵庫外面等にも適用できる。

【0066】

【実施例】本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0067】以下、「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0068】カルボキシル基含有フェノキシ樹脂の製造製造例1

フラスコ中に、メチルエチルケトン594部、東都化成(株)製のフェノキシ樹脂「フェノートートZX-1356-7」(フェノール成分としてビスフェノールAとビスフェノールFとの混合物を使用したフェノキシ樹脂、固形分98.5%、重量平均分子量約60,000)を406部配合し、加熱溶解した後、系中の水分を除去するため共沸により脱水及び一部脱溶剤を行った。ついでフラスコ中に無水コハク酸3.6部を配合し、85℃で3時間反応させた後、メチルエチルケトンを添加して、固形分50%のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂溶液A-1を得た。得られた樹脂(固形分)の酸価は6.2、重量平均分子量約60,000であった。

【0069】製造例2

フラスコ中に、メチルエチルケトン594部、米国、ユニオンカーバイド社製の固形のフェノキシ樹脂「PKHH」(フェノール成分としてビスフェノールAを使用したフェノキシ樹脂、重量平均分子量約60,000)を400部配合し、加熱溶解した後、系中の水分を除去するため共沸により脱水及び一部脱溶剤を行った。ついでフラスコ中に無水マレイン酸10.8部を配合し、85℃で3時間反応させた後、メチルエチルケトンを添加して、固形分50%のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂溶液A-2を得た。得られた樹脂(固形分)の酸価は18、重量平均分子量約60,000であった。

【0070】製造例3

フラスコ中に、シクロヘキサノン198部、フェノキシ樹脂溶液(フェノール成分としてビスフェノールFを使用したフェノキシ樹脂の固形分50%のメチルエチルケトン溶液、フェノキシ樹脂の重量平均分子量約80,000、エポキシ当量24,000)を800部配合し、加熱溶解した後、系中の水分を除去するため共沸により脱水及び一部脱溶剤を行った。ついでフラスコ中に無水トリメリット酸6.8部を配合し、110℃で1時間反応させた後、メチルエチルケトンを添加して、固形分50%のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂溶液A-3を得た。得られた樹脂(固形分)の酸価は12、重量平均分子量約80,000であった。

【0071】製造例4

フラスコ中に、メチルエチルケトン594部、東都化成(株)製のフェノキシ樹脂「フェノートートZX-1395」(フェノール成分としてビスフェノールFを使用し

た固形のフェノキシ樹脂、重量平均分子量約40,000)を400部配合し、加熱溶解した後、系中の水分を除去するため共沸により脱水及び一部脱溶剤を行った。ついでフラスコ中に無水コハク酸17部を配合し、85℃で3時間反応させた後、メチルエチルケトンを添加して、固形分50%のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂溶液A-4を得た。得られた樹脂(固形分)の酸価は30、重量平均分子量約40,000であった。

【0072】実施例1

製造例1で得た固形分50%のカルボキシル基含有フェノキシ樹脂溶液A-1を200部、メチルエチルケトン180部、トルエン180部、イソブタノール19部、「プラクセルH1-P」(ダイセル化学工業社製、固形のポリカプロラクトンポリマー、数平均分子量約10,000、前記式〔3〕で表されるポリマーであって、ポリマーの両末端に水酸基を有する)30部、エポートYDCN-704(商品名、東都化成(株)製、固形のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、数平均分子量約1,360)10部及びサイメル370(商品名、三井サイテック(株)製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分88%)3.4部を配合し、均一に混合して固形分約23%の熱硬化型接着剤を得た。

【0073】実施例2～7及び比較例1～5

実施例1において、後記表1に示す配合組成(固形分表示)とし、配合するトルエンの量を調整する以外は実施例1と同様に行うことにより固形分約23%の熱硬化型接着剤を得た。

【0074】表1において、各成分の配合量は、固形分重量による表示とする。リン酸水溶液については水を除くリン酸の量(有効成分量)で表示する。

【0075】表1における(注)は、それぞれ下記の意味を有する。

【0076】(注1)プラクセルH-4:商品名、ダイセル化学工業社製、固形のポリカプロラクトンポリマー、数平均分子量約40,000、前記式〔3〕で表されるポリマーであって、ポリマーの両末端に水酸基を有する。

【0077】(注2)プラクセルL230AL:商品名、ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトンポリマー、数平均分子量約3,000、前記式〔3〕で表されるポリマーであって、ポリマーの両末端に水酸基を有する、固形分100%。

【0078】(注3)エポートYDCN-701:商品名、東都化成(株)製、固形のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、数平均分子量約690。

【0079】(注4)バリファイン:商品名、堺化学(株)製、微粒子状硫酸バリウム。

【0080】(注5)コロネートHL-50E:商品名、日本ポリウレタン工業(株)製、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モル

との付加物でポリイソシアネート化合物のブロック化物
の酢酸エチル溶液、固形分50%。

*【0081】

* 表1
【表1】

		実 施 例							比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
フェノキシ樹脂A	A-1 A-2 A-3 A-4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリカプロラクトンポリ マーB	ブラクセルH1-P ブラクセルH-4 (注1) ブラクセルL230AL (注2)	30	10	40	20 10	30	30	30	30	30	60	30	30
オークレゾールノボラック 型エポキシ樹脂C	YDCN-704 YDCN-701 (注3)	10	10	30	10	10	5	30	10	10	10	60	10
	サイメル370 89%リン酸水溶液 バリファイン (注4) チタン白 コロネートHL-50E (注6)	3 0.1	3 0.1	1 0.1	5 0.5 50	3 0.1	3 0.1	3 0.1	3 0.1	3 0.1	3 0.1	3 0.1	3 0.1
				1				200					

【0082】PETラミネート金属板の製造

実施例8

東洋紡社製エステルフィルムE5100、(12 μ 膜厚PETフィルム) [片面をコロナ放電処理]のコロナ放電処理面に前記実施例1で得た硬化型接着剤をグラビア塗装にて3 μ m塗布した。ついで100℃ \times 10秒間乾燥炉を通過させ、溶剤分を蒸発させ、タックフリーの状態にした。この塗布PETフィルムと板厚0.19mmのブリキ板キャンライト(新日鉄社製)をロール加圧力5.0kg/cm²、ロール温度180℃の条件で、熱ラミ

30

【0083】実施例9～14及び比較例6～10

実施例8において、金属板種、接着剤種、接着剤膜厚(乾燥膜厚)、ラミネート条件を後記表2に示すとおりとする以外は実施例8と同様に行いPETラミネート金属板を得た。

【0084】実施例15

実施例8において、実施例8で用いたPETフィルムの片面に多色印刷を施し、その上に実施例1で得た接着剤のかわりに実施例7で得た接着剤を使用する以外は実施

40

例8と同様に行ってPETラミネート金属板を得た。

【0085】後記表2における(注6)は下記の意味を有する。

【0086】(注6)アルミ：板厚0.30mmの化成処理された5052アルミニウム板(神戸製鋼社製)。

【0087】試験方法

上記実施例8～15及び比較例6～10で得たPETラミネート金属板について下記試験を行った。(1)密着性、(2)加工性及び(3)耐レトルト性の試験において、PETラミネート金属板を200℃で2分間加熱

50

した、熱処理PETラミネート金属板について試験を行った。(4)熱安定性については、PETラミネート金属板について試験を行った。

【0088】(3)耐レトルト性の試験においては、実施例及び比較例で得たPETラミネート金属板を用いて溶接罐を作成し、次いで1段、2段、3段、4段までネッキング加工を施し、さらにビード加工して蓋を巻き締めた缶についても性能試験を行った。これらの結果を後記表2に示す。これらの試験方法は下記のとおりである。

【0089】(1)密着性(180度剥離強度)：幅15mmに切断した熱処理PETラミネート金属板のPETフィルムを金属板から引張速度200mm/分で180度剥離する際の、剥離強度(g/15mm)を測定した。

【0090】(2)加工性(デュポン衝撃試験)：1/2インチ、500g荷重、50cm高さの条件で、熱処理PETラミネート金属板のPETフィルム面を裏打ちし、金属板とPETフィルム間で、剥離が起こっていないか観察した。剥離のないものを○(良好)と表示する。

【0091】(3)耐レトルト性：熱処理PETラミネート金属板を、オートクレーブ圧力1.4気圧、125℃ \times 30分間、水道水の蒸気中に暴露した後の白化状態及び付着性を評価した。また、PETラミネート金属板を用いて製罐した200径溶接罐に、水を充填密封した罐をオートクレーブ圧力1.4気圧、125℃ \times 30分間、水道水の蒸気中に暴露した後、罐外面の溶接部位の見切線の状態及び一般面及び3段ネック加工部の外観を目視観察した。異常の認められない場合、○(良好)と表示する。

【0092】（4）熱安定性：PETラミネート金属板を5cm×5cmの寸法に切断し、200℃×2分間熱処理し、PETフィルムの熱収縮の程度を観察した。収縮がないか、わずかで実質上問題のない場合、○（良好）と＊表示する。

【0093】
【表2】

		金属板	接着剤種 (例No)	接 着 剤 乾燥膜厚 (μm)	ラミネート条件		電子線照射条件			密着性 180度 剥離強度 (g/15mm)	加工性 デュボン 衝撃試験	耐 レ ト ル ト 性					熱安定性	
					ロー 加 圧 力 (kg/cm ²)	ロー 温 度 (℃)	電圧 KeV	電流 mA	線量 Mrad			白化	付 着 性	見切線 の状態	外 観			
															一般面	3 段 ネック		
実 施 例	8	ブリキ	実施例1	3	5	180	250	40	3	500	○	○	○	○	○	○	○	
	9	ブリキ	実施例2	3	5	180	250	40	3	500	○	○	○	○	○	○	○	
	10	ブリキ	実施例3	2	5	180	250	40	3	400	○	○	○	○	○	○	○	
	11	ブリキ	実施例4	4	5	180	270	50	4	600	○	○	○	○	○	○	○	
	12	ブリキ	実施例5	3	5	180	270	50	4	500	○	○	○	○	○	○	○	
	13	ブリキ	実施例6	3	5	180	270	50	4	400	○	○	○	○	○	○	○	
	14	アルミ (注6)	実施例1	3	5	180	250	40	3	600	○	○	○	○	○	○	○	
15	ブリキ	実施例7	3	5	180	270	50	4	400	○	○	○	○	○	○	○		
比 較 例	6	ブリキ	比較例1	3	5	180	250	40	3	400	○	白化	○	○	シ 発	ワ 生	○	フィルム 5%収縮
	7	ブリキ	比較例2	3	5	180	270	50	4	400	○	○	加工部 剥離	○	○	剥 離	○	
	8	ブリキ	比較例3	3	5	180	250	40	3	600	20% 剥離	○	加工部 剥離	○	シ 発	ワ 生	剥 離	○
	9	ブリキ	比較例4	3	5	180	250	40	3	100	○	○	○	○	○	○	フィルム 5%収縮	
	10	ブリキ	比較例5	3	5	180	250	40	3	500	○	白化	加工部 剥離	○	○	剥 離	フィルム 2%収縮	

【0094】
【発明の効果】本発明によって得られるPETラミネート金属板は、表面仕上り性が良好で、PETフィルムと金属板との間の接着性に優れ、また食品缶用に使用した※

※場合の耐レトルト性に優れ、特に3段ネック加工等の厳しい加工を行った加工部においても耐レトルト性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 171/12	J F W		C 0 9 J 171/12	J F W
175/04	J F B		175/04	J F B
	J F F			J F F